

(19)



Eur päisches Pat ntamt

Eur pean Patent Office

Office européen des brevets

(11)

**Veröffentlichungsnummer: 0 168 526
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

**Veröffentlichungstag der Patentschrift:
25.01.89**

(51)

**Int. Cl. 4: C 11 D 3/386, C 11 D 3/12,
C 11 D 3/22**

(21)

Anmeldenummer: 84114491.8

(22)

Anmeldetag: 29.11.84

(54)

Zur Verwendung in pulverförmigen Waschmitteln geeignete Enzymzubereitung.

(30)

Priorität: 07.12.83 DE 3344104

(43)

**Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.01.86 Patentblatt 88/4**

(45)

**Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.01.89 Patentblatt 89/4**

(84)

**Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL**

(56)

**Entgegenhaltungen:
DE-A-2 531 981
DE-A-2 738 903
FR-A-2 160 661
US-A-4 176 079**

(73)

**Patentinhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien, Postfach 1100 Henkelstrasse 67, D-4000
Düsseldorf- Holthausen (DE)**

(72)

**Erfinder: Witthaus, Martin, Dr., Burgmüllerstrasse
7, D-4000 Düsseldorf (DE)
Erfinder: Pawelczyk, Hubert, Dr., Alt Eller 23,
D-4000 Düsseldorf (DE)
Erfinder: Weis, Albrecht, Dr., Amselweg 8, D-4006
Erkrath (DE)
Erfinder: Carduck, Franz- Joseph, Dr., Landstrasse
18, D-5657 Haan (DE)**

EP 0 168 526 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

(a), 15 bis 45 Gew.-% der Komponente (b), 20 bis 40 Gew.-% der Komponente (c) und 5 bis 30 Gew.-% der Komponente (d), wobei die Summe der Komponente (b) und (c) maximal 75 Gew.-% beträgt. Der Anteil der staubförmigen Partikel mit einer Korngröße von unter 0,1 mm soll vorzugsweise nicht mehr als 0,05 Gew.-% betragen. Die Produkte weisen eine von der Herstellungsweise abhängige Restfeuchte von 3 bis 12 % auf. Dieser Anteil fällt nicht unter die Definition "Feststoffe".

Als Enzyme (Komponente a) kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien und Pilzen, gewonnenen Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen in Frage. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse gewonnen.

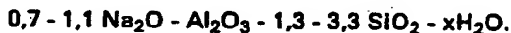
Geeignete Ausgangsstoffe für die erfindungsgemäßen granularen Enzymzubereitungen sind wäßrige Lösungen exocellulärer Enzyme. So können Lösungen von neutralen Proteasen, alkalischen Proteasen oder von Amylasen verarbeitet werden, wobei alkalische Proteasen und deren Mischungen mit Amylasen besonders bevorzugt sind. Unter den alkalischen Proteasen sind solche aus *Bacillus*-Arten bevorzugt. Es sei hier verwiesen auf L. Keay et al., *Biochemical and Biophysical Research Communications* Vol. 34 (5), 600 (1969). So können insbesondere Lösungen von Proteasen und/oder Amylasen die aus Stämmen der Gattung *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis* var. *amyloliquefaciens* oder *Bacillus amyloliquefaciens* eingesetzt werden. Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen granularen Enzymzubereitungen sind Lösungen von Subtilisin Carlsberg oder Subtilisin BPN', sowie Mischungen der beiden, gewünschtenfalls in Gegenwart von Amylasen besonders bevorzugt. Die genannten Substanzen sind ihrer Struktur nach bekannt. So findet sich eine peptidchemische Beschreibung von Subtilisin Carlsberg und Subtilisin BPN' bei E.L. Smith et al. *Biol. Chem.* Vol. 213 (9), 2184 (1968).

Die für die Verwendung in Waschmittel bevorzugten Enzyme werden üblicherweise durch Züchten geeigneter Stämme der zuvor genannten *Bacillus*-Gattungen gewonnen. Geeignete Stämme sind beispielsweise in den folgenden Patentanmeldungen beschrieben, und mit Hinterlegungsnummer näher bezeichnet:

DE-1 940 488, DE-2 018 451, DE-2 044 161, DE-2 201 803,
DE-2 121 397, US-3 623 957, US-4 264 738 und EP-6 638.

Erfindungsgemäß ist es möglich, die bei diesen Fermentationsprozessen anfallenden Brühen nach Abtrennen der inaktiven Begleitstoffe, beispielsweise durch Filtration, sowie nachfolgende Aufkonzentration, beispielsweise durch Ultrafiltration und Dünnschichtverdampfung bzw. Gefrierkonzentrierung, unmittelbar in lagerbeständige Granulate zu überführen. Die Entstehung unerwünschter Enzymstäube und die bei zusätzlichen Trocknungsprozessen auftretenden Aktivitätsverluste werden somit vermieden. Darüber hinaus können aber auch andere bekannte Enzyme, wie sie z. B. in der DE-A-2 531 961 offenbart sind, als Bestandteil der erfindungsgemäßen Enzymzubereitungen verwendet werden, wobei auf die zitierte Patentschrift ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die als Komponente (b) vorliegenden synthetischen, feinkristallinen Zeolithe vom Typ NaA bzw. NaX lassen sich durch die folgenden Summenformel wiedergeben:



Diese Zeolithe weisen wechselnde Mengen an chemisch und adsorptiv gebundenem Wasser auf. Dieser Wassergehalt beträgt im allgemeinen 15 bis 25 Gew.-%. Geeignete synthetische Zeolithe stellen feinteilig Pulver dar, die zu mehr als 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe von 8 bis 0,1 Mikrometer bestehen. Sie weisen, auf wasserfreie Aktivsubstanz bezogen, ein Calciumbindevermögen von mindestens 100 mg CaO/g auf und können in Waschmitteln Phosphate ersetzen. Sie sind im übrigen in der zitierten DE-A-2 531 961 näher beschrieben, auf die auch an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird. Die unlöslichen Alumosilikate erhöhen überraschenderweise die Zerfalls- und Dispersionsgeschwindigkeit der Teilchen in kaltem und mäßig warmem Wasser bzw. in der Waschflüssigkeit.

Als weiteres Bindemittel (Komponente c) wird in Wasser quellbare Stärke verwendet. Geeignet sind z. B. aus Getreidearten, wie Reis, Mais, Roggen oder Weizen sowie aus Kartoffeln gewonnene Stärkearten. Als gut geeignet hat sich insbesondere Maisstärke erwiesen. Überraschend wurde gefunden, daß die Stärke die Lagerbeständigkeit der Enzymzubereitungen erheblich erhöht.

Weiterhin enthalten die Enzymzubereitungen mindestens ein Granulierhilfsmittel, (Komponente d), aus der Klasse der Salze Carboxymethylcellulose, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, und der Polyethylenglykole, wobei letztere ein Molekulargewicht von 1000 bis 20 000, vorzugsweise von 2000 bis 15 000 aufweisen können. Die Natriumcarboxymethylcellulose verbessert die Granulierfähigkeit der Gemische, setzt jedoch in größeren Mengen die Zerfalls- und Dispersionsgeschwindigkeit in kalten Waschlauge herab. Durch einen Zusatz von Polyethylenglykol wird diese Wirkung wieder weitgehend aufgehoben bzw. in Richtung auf eine noch höhere Auflösungsgeschwindigkeit verbessert. Gleichzeitig wirkt der Zusatz als Gleitmittel und erleichtert die mechanische Verarbeitbarkeit der Gemische, insbesondere beim Extrudieren sowie beim nachfolgenden Sphäronisieren der Granulate. Ein Gehalt von 5 bis 20 Gew.-% an Natriumcarboxymethylcellulose und von 3 bis 10 Gew.-% an Polyethylenglykol hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Als weitere fakultativ Bestandteile können die Granulate noch 0 bis 15 Gew.-% eines die

Beispi 11

Ein Fermentbrühe, die durch Fermentation eines mit dem *Bacillus licheniformis*-Stamm P 300 (vergl. DE-A-2 925 427, hinterlegt unter der Nummer OR 48 am Laboratorium voor Microbiologie, Microbenverzameling, Delft sowie bei der deutschen Sammlung von Mikroorganismen unter der Hinterlegungsnummer DSM 641) geimpften Nährlösung enthalten worden war, wurde durch Filtration von festen Begleitstoffen befreit und durch Ultrafiltration und Dünnschichtverdampfung auf einen Trockenstoffgehalt von 55 Gew.-% und eine Enzymaktivität 400 000 PE/g aufkonzentriert.

In einem mit rotierenden Schlagwerkzeugen ausgerüsteten Mischer wurde ein trockenes Vorgemisch aus 27 Gewichtsteilen eines synthetischen, mikrokristallinen Zeoliths vom Typ NaA (Wassergehalt 21 %, Korngröße 1 bis 8 µm) mit 28 Gewichtsteilen Maisstärke, 10 Gewichtsteilen Na-Carboxymethylcellulose und 5 Gewichtsteilen Polyethylenglykol (Molekulargewicht 2000) hergestellt. Nach vollständiger Homogenisierung wurden 30 Gewichtsteile des wäßrigen Enzymkonzentrates über Düsen innerhalb eines Zeitraums von 2 min zudosiert und das Gemisch noch 1 min bearbeitet. Das rieselfähige Granulat wurde in einen mit Außenkühler versehenen Knetzer überführt und homogenisiert, wobei die Produkttemperatur, bedingt durch die mechanische Bearbeitung auf ca. 45 - 55°C anstieg.

Die plastische Masse wurde in einem nachgeschalteten, mit einer Lochscheibe ausgerüsteten Extruder verstrangt. Der Durchmesser der Lochscheiben-Bohrungen betrug 0,7 mm. Die in eine Unterdruckkammer austretenden, eine Temperatur von 50 - 60°C aufweisenden Stränge wurden mittels eines rotierenden Messers auf eine Länge von 0,7 bis 1 mm zerschnitten und mittels einströmender Kaltluft gekühlt und gleichzeitig mit 0,5 Gewichtsteilen Calciumcarbonat-Pulver bestäubt, um ein Verkleben der Partikel zu verhindern. Das Zerkleinern der Stränge bei geringem Unterdruck vermeidet gleichzeitig das Ausbreiten von Enzymstaub.

Die zylinderförmigen Granulate wurden in eine Sphäronisierungs-Vorrichtung (Marumerizer®) überführt und während einer Bearbeitungszeit von durchschnittlich 5 Minuten zu abgerundeten Partikeln verformt, wobei zur Vermeidung des Verklebens 8 Gewichtsteile Calciumcarbonat-Pulver eindosiert wurden. Das den Sphäronisator verlassende Gut wurde kontinuierlich einem Wirbelschichttrockner zugeführt. Im Bereich der Sphäronisierungsstufe herrschte ebenfalls Unterdruck, wobei der entstehende, staubförmige Abrieb mit der strömenden Luft abgeführt wurde.

Im Wirbelschichttrockner wurde das Granulat auf einen Wassergehalt von 5 Gewichtsprozent bei einer Produkttemperatur von maximal 40°C getrocknet. Bei der nachfolgenden Siebung erfolgte die Abtrennung der 1,6 mm übersteigenden, bzw. 0,2 mm unterschreitenden Grob- und Feinanteile. Die abgetrennten Anteile wurden zusammen mit den aus der Abluft isolierten Feinstäuben gesammelt und im Feststoffmischer den pulverförmigen Zuschlagstoffen zugemischt.

Das Produkt enthält 16,5 Gew.-% Enzymtrockenmasse, 27 Gew.-% Zeolith, 28 Gew.-% Maisstärke, 10 Gew.-% Carboxymethylcellulose und 5 Gew.-% Feuchtigkeit.

Eine Bestimmung der Enzymaktivität ergab, daß diese, bezogen auf die Menge und den Aktivstoffgehalt des eingebrachten Enzymkonzentrates, während der Verarbeitung nur um 2,7 % abgenommen hatte. Im Rahmen von Vergleichsversuchen nach bekannten Verfahren hergestellte Granulate bekannter Zusammensetzung, erlitten bei der Verarbeitung erheblich höhere Enzymverluste.

Das erhaltene Granulat bestand aus abgerundeten Partikeln von kugelförmiger bis länglicher Gestalt mit einer Korngröße von 0,2 bis 1,6 mm und einem Staubanteil von weniger als 0,05 Gew.-%. Sie waren nichtklebend, gut schüttfähig und neigten in Aufmischungen mit sprühtrockneten Waschmitteln nicht zum Entmischen. Hinsichtlich ihrer Lagerbeständigkeit sowie ihrer Lösungseigenschaften übertrafen sie, wie nachfolgend gezeigt wird, vergleichbare Zubereitungen bekannter Zusammensetzung.

Die Lösungsgeschwindigkeit der Granulate wurde wie folgt bestimmt.

In einem Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 250 ml wurden 100 ml Leitungswasser (16 °dH = 160 mg CaO/l) bei 20°C mittels eines motorisch angetriebenen Magnetrührers mit einer konstanten Geschwindigkeit von 300 U/min gerührt. Die Länge des Rührstabes betrug 4 mm.

In dem Bereich des nach unten gerichteten Wasserkegels wurde 1 g Enzymgranulat so eingegeben, daß eine Klumpenbildung unterblieb. Nach 20, 40, 60, 90 und 120 Sekunden wurden Proben entnommen und deren Enzymaktivität nach dem Abfiltrieren noch ungelöster Anteile analytisch bestimmt. Angegeben wird der Mittelwert aus 3 Parallelversuchen.

Die nach Beispiel 1 hergestellten Enzymgranulate waren innerhalb 40 Sekunden zu mehr als 50 %, innerhalb 90 Sekunden zu 95 % und innerhalb 120 Sekunden zu 100 % gelöst.

Zur Bestimmung der Lagerbeständigkeit wurden die Proben in Kartonbehälter aus unkaschierter Pappe abgefüllt und im Klimaschrank unter folgenden Bedingungen gelagert.

- a) 20°C und 80 % relative Luftfeuchtigkeit
- b) 40°C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit
- c) 40°C und 80 % relative Luftfeuchtigkeit.

Die Proben (a) hatten innerhalb eines 1/2 Jahres keinen Aktivitätsverlust erlitten. Die Halbwertszeit betrug bei den Proben (b) 700 Tage und den Proben (c) 450 Tage. In einer zweiten Versuchsreihe wurden jeweils 2 g Probenmaterial mit 98 g eines marktüblichen Vollwaschmittels (Perboratgehalt 18 Gew.-%) vermischt und unter gleichen Bedingungen geteilt. In diesem Fall lag die Aktivität der Probenreihe (a) nach 26 Wochen noch bei

% Natrium-Carboxymethylcellulose und 3 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1 000 bis 20 000 anwesend sind.

4. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Komponente (e) Natriumsulfat oder Calciumsulfat in Anteilen von 0,5 bis 15 Gew.-% anwesend ist.

5. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Enzymaktivität von mindestens 100 000 PE/g (Proteaseeinheiten/g) enthält.

6. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate mit einem Überzug aus einem wasserlöslichen filmbildenden, gegebenenfalls Farbstoffe oder Farbpigmente enthaltenden Polymeren versehen sind.

7. Verfahren zur Herstellung des Enzymgranulats nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein von unlöslichen Bestandteilen befreite, auf einen Gehalt an Trockensubstanz von 30 bis 70 Gew.-% aufkonzentrierte Fermentbrühe mit den unter (b) bis (e) aufgeführten Zuschlagstoffen vermischt, mittels mechanischer Vorrichtung in Granulate überführt, diese bei einer 40°C nicht übersteigenden Produkttemperatur mittels strömender Luft auf einen Restfeuchtegehalt von 3 bis 12 Gew.-% trocknet und die eine Korngröße von weniger als 0,2 mm und mehr als 2 mm aufweisenden Anteile abtrennt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Vermischen der Fermentbrühe mit den Zuschlagstoffen hergestellte plastische Masse extrudiert und zerkleinert, die erhaltenen Körner von unregelmäßiger Gestalt sphäronisiert, trocknet und mit einem gegebenenfalls Farbstoffe bzw. Pigmente enthaltenden Überzug aus einem wasserlöslichen, filmbildenden Polymeren überzieht.

9. Körniges Waschmittel mit einem Gehalt an granularen Enzymzubereitungen gemäß Anspruch 1 bis 6.

Claims

1. An enzyme preparation suitable for use in detergents consisting of granulates having a particles size of 0.1 to 2 mm, the proportion of particles below 0.1 mm in size being no more than 0.2 % by weight and the granulates having the following compositions based on solids:

a) 5 to 25 % by weight of a protease and/or amylase obtained by concentration of a fermentation broth as dry matter

b) 10 to 60 % by weight of a synthetic finely crystalline zeolite containing bound water of the NaA and/or NaX type,

c) 10 to 50 % by weight of a starch swellable in water,

d) 5 to 50 % by weight of at least one water-soluble granulation aid from the class of salts of carboxymethyl cellulose and polyethylene glycols,

e) 0 to 15 % by weight of an inorganic salt which increases the disintegration rate of the granulates in water.

2. An enzyme preparation as claimed in claim 1, characterized in that the proportion of component (a) is from 10 to 20 % by weight, that of component (b) from 15 to 45 % by weight and that of component (d) from 5 to 30 % by weight and the sum of components (b) and (c) is at most 75 % by weight, the proportion of particles smaller than 0.1 mm being no more than 0.05 % by weight.

3. An enzyme preparation as claimed in claims 1 and 2, characterized in that 5 to 20 % by weight sodium carboxymethyl cellulose and 3 to 10 % by weight polyethylene glycol having a molecular weight of 1000 to 200,000 are present as component (d).

4. An enzyme preparation as claimed in claims 1 to 3, characterized in that sodium sulfate or calcium sulfate is present in a quantity of 0.5 to 15 % by weight as additional component (e).

5. An enzyme preparation as claimed in claims 1 to 4, characterized in that it contains an enzyme activity of at least 100,000 PU/g (protease units/g).

6. An enzyme preparation as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the granulates are provided with a coating of a water-soluble, film-forming polymer optionally containing dyes or pigments.

7. A process for the production of the enzyme granulate claimed in claim 1, characterized in that a fermentation broth freed from insoluble constituents and concentrated to a dry matter content of 30 to 70 % by weight is mixed with the additives mentioned under (b) to (d), the resulting mixture is converted by machine into granulates, the granulates thus obtained are dried by flowing air at a product temperature not exceeding 40°C to a residual moisture content of 3 to 12 % and the particles smaller than 0.2 mm and larger than 2 mm in size are separated off.

8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the plastic mass obtained by mixing of the fermentation broth with the additives is extruded and granulated, the resulting granules irregular in shape are spheronized, dried and coated with a coating of a water-soluble film-forming polymer optionally containing dyes and pigments.

9. A particulate detergent containing the granular enzyme preparations claimed in claims 1 to 6.